

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-77129

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)8月16日

(51) Int. Cl.⁴

H 0 1 M 4/52

4/32

識別記号

片内整理番号

P I

技術表示箇所

請求項の数7(全 10 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-180047

(22) 出願日 昭和63年(1988)7月19日

(65) 公開番号 特開平2-30061

(43) 公開日 平成2年(1990)1月31日

(71) 出願人 999999999

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 押谷 政彦

大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株

式会社内

(72) 発明者 油布 宏

大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株

式会社内

審査官 鈴木 正紀

(54) 【発明の名称】 ニッケル電極用活物質及びその製造方法、ニッケル電極及びそれを用いたアルカリ電池の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛を結晶中に固溶状態で含有し、且つ内部細孔半径が30Å以下で、全細孔容積が0.05ml/g以下である水酸化ニッケルを主体としたニッケル電極用活物質。

【請求項2】 水酸化ニッケル及び少量の亜鉛の硫酸塩水溶液を出発原料とし、苛性ソーダもしくは苛性カリウム及び硫酸アンモニウムによりpH11~13に制御された水溶液中で析出させることにより、亜鉛を結晶中に固溶状態で含有し、且つ内部細孔半径が30Å以下で、全細孔容積が0.05ml/g以下である水酸化ニッケルを主体としたニッケル電極用活物質の製造方法。

【請求項3】 亜鉛を結晶中に固溶状態で含有し、且つ内部細孔半径が30Å以下で、全細孔容積が0.05ml/g以下である水酸化ニッケル活物質を主成分とするペーストを、

2

耐アルカリ性金属多孔体に充填したニッケル電極。

【請求項4】 前記水酸化ニッケル活物質に、アルカリ電解液に溶解してコバルト錯イオンを生成するコバルト化合物を5~15wt%の範囲で添加し、且つそのコバルト化合物が該活物質と遊離状態にある請求項3記載のニッケル電極。

【請求項5】 前記水酸化ニッケル活物質に、亜鉛以外に少量のコバルトが固溶状態で共存する請求項3記載のニッケル電極。

【請求項6】 導電性付加剤を含まずコバルト化合物添加剤によってのみ耐アルカリ性金属多孔体と活物質間の導電性が保たれた請求項3記載のニッケル電極。

【請求項7】 亜鉛を結晶中に固溶状態で含有するとともに内部細孔半径が30Å以下で、全細孔容積が0.05ml/g以下であり且つコバルト化合物を遊離状態で添加した水酸

化ニッケル活物質を主成分とするペーストを、耐アルカリ性金属多孔体に充填したニッケル電極を準備し、該ニッケル電極を用いて化成することなく電池に組み立て、電解液注液後一定時間放置し、該コバルト化合物を完全に溶解・再析出させた後に初充電するアルカリ電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、ニッケル電極用活物質及びニッケル電極とこれを用いたアルカリ電池に関するものである。

従来技術とその問題点

一般に用いられているアルカリ電池は、焼結式電池と称し、ニッケル粉末を穿孔銅板等に焼結した微孔基板に水酸化ニッケルを充填させたものである。この方式の電極は、充填工程を何度も繰り返し非常に煩雑であり、コストが高い。しかも、用いる基板の多孔度が制限されるため、活物質の充填密度が低く、電極のエネルギー密度40

9mAh/cc程度のものでしかない。これを改良する試みとして、非焼結式電極の開発が広く行われている。例えば、水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末に導電性付加剤として、20重量%のグラファイト粉末を混合し、シート状にした後、集電体であるニッケル板に圧着して電極とする。この導電性付加剤そのものは、電極の容量に寄与しないため容量密度が低下し、且つグラファイトの分解による炭酸根が多量に生成する。このために、密閉形ニッケルカドミウム電池の如く、電解液量の少ない電池には使用できない。上記欠点を克服するべく、95%の高多孔度の金属繊維基板を用いたペースト式ニッケル電極が実用化されつつある。該電極は、硫酸ニッケル塩水溶液と水酸化ナトリウム水溶液から作成された水酸化ニッケル粉末活物質に、活物質間導電性ネットワークを形成するCo₂粉末を添加し、カルボキシメチルセルローズを水に溶解した粘調液を加えペースト状態で微細基板に充填して作成される。このものは、焼結式電極に比べ安価であり、エネルギー密度も50

9mAh/ccと高い。しかし、近年のポータブルエレクトロニクス機器の軽量化に伴い、市場ニーズとして600mAh/cc程度の高エネルギー密度が要求されている。これに対応するためには、基板の多孔度に限界があることから、水酸化ニッケル粉末そのものを高密度化する必要がある。高密度水酸化ニッケル粉末は、鉄板のパーカライジング処理の原料の一部として用いられている。その製造法は硫酸あるいは硫酸ニッケルを弱塩基性のアンモニア水溶液中に溶解させ、ニッケルアンミン錯イオンとして安定化させ、水酸化ナトリウム水溶液を加えながら、粒子内部に空洞が発達しないように徐々に水酸化ニッケルを析出させるものである。

この方式は、従来の中和法の如き、無秩序な析出を行なわないために、粒界が少なく（細孔容積が少ない）結晶

性の高い高密度な水酸化ニッケルである。

しかしこの特異な物性故に、この粉末をそのまま電池用活物質材料として用いるには、いくつかの問題点を有している。

例えば、水酸化ニッケル電極の充放電反応は、水酸化ニッケルの結晶内をプロトンが自由に移動することによって起る。ところが、水酸化ニッケルの高密度化に伴う結晶の緻密性により、結晶内のプロトンの移動の自由さが束縛される。しかも比表面積の減少により電流密度が増大し、2段階放電及び電極の膨潤と言った放電並びに寿命特性の悪化原因あるいは利用率低下原因となる高次酸化物 γ -NiOOHが多量に生成するようになる。電極の致命的因子であるニッケル電極の γ -NiOOH生成に伴う膨潤破壊は、高密度 β -NiOOHから低密度 γ -NiOOHへの密度変化に起因するものである。 γ -NiOOHの生成防止に有効な手段として、本発明者は既に少量のカドミウムの水酸化ニッケルへの固溶体添加を見出したが、公害の見地よりカドミウム以外の有効な添加剤が望まれている。

発明の目的

本発明は、水酸化ニッケル粉末をより高密度化し、更に高密度化に伴う γ -NiOOHの生成を毒性の少ない添加剤によって防止し、長寿命化すると共に、活物質の利用効率を向上させたニッケル電極用活物質及びニッケル電極とこれを用いたアルカリ電池を提供することを目的とする。

発明の構成

本発明の第1は、亜鉛を結晶中に固溶状態で含有し、且つ内部細孔半径が30Å以下で、全細孔容積が0.05ml/g以下である水酸化ニッケルを主体としたニッケル電極用活物質である。

本発明の第2は、水酸化ニッケル及び少量の亜鉛の硫酸塩水溶液を出発原料とし、苛性ソーダもしくは苛性カリウム及び硫酸アンモニウムによりPH11~13に制御された水溶液中で析出させることにより、亜鉛を結晶中に固溶状態で含有し、且つ内部細孔半径が30Å以下で、全細孔容積が0.05ml/g以下である水酸化ニッケルを主体としたニッケル電極用活物質の製造方法である。

本発明の第3は、亜鉛を結晶中に固溶状態で含有し、且つ内部細孔半径が30Å以下で、全細孔容積が0.05ml/g以下である水酸化ニッケル活物質を主成分とするペーストを、耐アルカリ性金属多孔体に充填したニッケル電極である。

本発明の第4は、前記水酸化ニッケル活物質に、アルカリ電解液に溶解してコバルト錯イオンを生成するコバルト化合物を5~15wt%の範囲で添加し、且つそのコバルト化合物が該活物質と遊離状態にあるニッケル電極である。

本発明の第5は、前記水酸化ニッケル活物質に、亜鉛以外に少量のコバルトが固溶状態で共存するニッケル電極である。

本発明の第6は、導電性付加剤を含まずコバルト化合物添加剤によってのみ耐アルカリ性金属多孔体と活物質間の導電性が保たれたニッケル電極である。

本発明の第7は、亜鉛を結晶中に固溶状態で含有するとともに内部細孔半径が30Å以下で、全細孔容積が0.05ml/q以下であり且つコバルト化合物を遊離状態で添加した水酸化ニッケル活物質を主成分とするペーストを、耐アルカリ性金属多孔体に充填したニッケル電極を準備し、該ニッケル電極を用いて化成することなく電池に組み立て、電解液注液後一定時間放置し、該コバルト化合物を完全に溶解-再析出させた後に初充電するアルカリ電池の製造方法である。

内部細孔容積を最小限にした高密度水酸化ニッケル粉末の場合、高次酸化物 $\gamma\text{-NiOOH}$ が多量に発生する。しかしながら異相金属イオン特に亜鉛イオンを水酸化ニッケルの結晶中に配置すると結晶に歪みを生じるため、プロトンの動きに自由さが増し利用率の向上及び $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を減少する作用があることを見出した。

一方、水酸化ニッケルの結晶外においては、コバルト化合物添加剤を溶解させ、集電体と水酸化ニッケル粒子間を $\text{HCO}_3^- \rightarrow \beta\text{-Co(OH)}_2$ 反応によって接続させた後に充電する。しかる後に、充電と言う電気化学的酸化によって $\beta\text{-Co(OH)}_2 \rightarrow \alpha\text{-Co(OH)}_2$ 反応によって、導電率の高いオキシ水酸化コバルトに変化し集電体ニッケル繊維と水酸化ニッケル粒子間の電子の流れをスムーズにし、利用率を増大させる作用がある。この反応メカニズムを第1図にモデル化して示した。モデル図で示すように、この電極の重要な点は添加剤を溶解させ、集電体ニッケル繊維と活物質を接続させるところにある。

実施例

以下、本発明における詳細について実施例により説明する。

硫酸ニッケルに少量の硫酸亜鉛を加えた水溶液に硫酸アンモニウムを添加し、ニッケル及び亜鉛のアンミン錯イオンを形成させる。

この液を水酸化ナトリウム水溶液中に滴下しながら激しい攪拌を行い、徐々に錯イオンを分解させて亜鉛の固溶体化した水酸化ニッケル粒子を析出成長させる。pH11~13程度の薄いアルカリ濃度にし、温度は40~50℃の範囲で徐々に析出させる。析出溶液のpHによって、種々な物性の水酸化ニッケル粒子が得られる。

第2図に組成が水酸化ニッケルのみからなる粉末の内部細孔容積と $\gamma\text{-NiOOH}$ 生成率のpH依存性の関係を示した。

内部細孔容積は低いpHほど少なく、より高密度粉末になる。一方、 $\gamma\text{-NiOOH}$ は低いpHほど生成しやす傾向にある。二つの因子を満足させる領域は、各々の変曲点に挟まれたハッチングで示したpH11付近から13付近に至る領域である。

第3図に細孔容積と比表面積の関係を示した。析出溶液

のpHを変えることによって水酸化ニッケルの細孔容積が変化した。同時に比表面積も変化した。A~Eが水酸化ニッケルのみで、Fが5%の亜鉛を固溶状態で添加したものであり、Gは従来法による水酸化ニッケルのみのものである。

尚、従来法とは、pH14以上の高濃度アルカリに水酸化ニッケル粒子を析出したものである。

いずれも比表面積の増大に伴い粒子内部の細孔容積が増大する傾向を示している。即ち、比表面積と細孔容積の間には相関関係があり、組成に関係なく細孔容積の少ない高密度活物質は、比表面積が少ない。

第4図に従来法による水酸化ニッケルと本発明の高密度活物質（水酸化ニッケル）の細孔径分布の比較を窒素吸着等温線の脱離側より算出して示した。

従来法による水酸化ニッケルGは、硫酸ニッケル塩溶液を50℃、pH=14.5の高濃度アルカリ溶液中に滴下し析出させたものである。

これは、約65ml/qの比表面積、細孔直径15~100Åの幅広い範囲に渡り多量に存在する。その容積は、0.15ml/qと粒子容積(0.41ml/q)の30~40%にも達し、かなり空隙の大きい粒子である。一方、本発明の高密度水酸化ニッケル(F)は、その容積が0.03ml/qと小さく、G粒子の1/4程度にすぎない。これは、F粒子がG粒子よりも20~30%高密度である。即ち、活物質粒子が高密度であるためには、できるかぎり比表面積、及び空隙容積が小さなものでなければならないことを示している。これらの水酸化ニッケル粉末に、アルカリ電解液に溶解しCo

(I)錯イオンを生成する少量のコバルト化合物、 CoO 、 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ あるいは酢酸コバルト等の粉末を混合した。しかる後、1%のカルボキシメチルセルロースの溶解した水溶液を加えて流動性のあるペースト液を作成した。このペースト液を多孔度95%の耐アルカリ繊維基紙、例えばニッケル繊維基紙等に所定量充填させ、乾燥後ニッケル電極とした。

活物質利用率並びに充放電による $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成率を知るために、このニッケル電極を対極として、カドミウム電極をポリプロピレン不織布セパレータを介して組立て、比重1.27の水酸化カリウム電解液を注入した。電解液注入後、電池は添加剤であるコバルト化合物を腐食電位で溶解させ、水酸化ニッケル粉末固を接続させるために、各種条件で放置した。第5図に添加剤としてCoOを用い、比表面積55ml/qの水酸化ニッケルの電池についての放置条件と活物質利用率の関係を示した。導電性ネットワーク形成の重要な過程である放置条件は、高濃度電解液及び高温度ほど短時間で高い利用率の得られる率を示しており、且つ溶解したCoO量が有効に作用していることを示している。この原因が、添加剤の溶解析出によって均一分散性(より完全なネットワーク形成)に起因している。

第6図に適切な放置条件下での水酸化ニッケルの種類と

第5図に適切な放置条件下での水酸化ニッケルの種類と

第5図に適切な放置条件下での水酸化ニッケルの種類と

活物質利用率の関係を示した。活物質組成が水酸化ニッケルのみから成るものは、比表面積と活物質利用率の間に比例関係が存在する。この事実は、高い活物質利用率を得るためには高い比表面積が必要であることを示している。それは取りも直さず前記に述べた結果より細孔容積の大きい低密度活物質の方が良いことを意味しているから、究極として電極の高エネルギー密度化は図れないことになる。しかしながら、水酸化ニッケルの結晶中に少量の亜鉛を添加したFは、比表面積が小さいにも拘らず、従来粉末Gと変わらない高い利用率を示している。極板単位体積あたりのエネルギー密度は、従来粉末Gが594mAh/cc、高密度粉末Fが620mAh/ccと高密度粉末Fが従来粉末Gよりも20%程度高い値を示している。これは、従来粉末に比べ高密度粉末が、同一体積基板により多く充填できることによる。活物質利用率が理論値に近いことから、要求される650mAh/ccのエネルギー密度を満たす高密度活物質粉末の空孔容積は、 0.95ml/g 以下でなければならず、同時に空孔容積と相関関係にある比表面積は $15\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ である。亜鉛添加のこの効果は、比表面積の減少により電解液から反応種プロトンの出入り口が縮小するわけであるが、水酸化ニッケル結晶に歪みを持たせることにより、固相でのプロトン移動をスムーズにしたものと考察される。即ち、利用率はプロトンの移動量を意味する。これは、粒子の比表面積と結晶内部（固相）での拡散速度の二つの因子に支配されており、結晶が同一の場合は、比表面積に支配され、結晶が異なる場合は内部歪みに支配されるものと考察される。活物質が反応するためには集電体から活物質粒子表面にスムーズに電子を移動させる必要があり、上述したごとく遊離状態（水酸化ニッケルに固溶することなく粒子表面に存在）にある導電性を持った CoOx 粒子のネットワークが不可欠である。第7図に Co 添加量と活物質利用率、極板体積あたりのエネルギー密度との関係を示した。このネットワークを作る Co 添加剤については、添加剤量を増加させると、活物質利用率も増加する。しかし、添加剤そのものは、導電性に寄与するのみで実際には放電しないため、極板エネルギー密度は、15%付近より低下する傾向を示している。1Cの高電流密度で充電し、充電末期の極板をX線解析により、粉末の種類と $\gamma\text{-NiOOH}$ 生成量との相関関係を調べた。第8図に Zn 添加量と $\gamma\text{-NiOOH}$ 生成量の関係を示した。水酸化ニッケルの結晶中に亜鉛を固溶状態で添加すれば、添加量に反比例して $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成量が減少することが分かる。第9図に各種水酸化ニッケルの充放電末期における $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成比率を示した。亜鉛の $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を抑制する効果の度合いは、水酸化ニッケルの製造方法によっても影響され、第9図に示される如く、従来法で作成した場合と異なっている。

同様に、従来法の場合は、亜鉛を7%以上添加すると水酸化ニッケルと遊離した水酸化亜鉛の層が出現したが、本発明であると10%程度まで遊離しなかった。亜鉛のアルカリ水溶液中への溶解度は、 pH に依存することが知られており、本発明のように薄いアルカリ水溶液中ではより固溶体化しやすいものと考えられる。遊離した水酸化亜鉛が存在する場合、酸化コバルト添加剤の溶解-再析出過程で、溶解した亜鉛錯イオンとコバルト錯イオンの混合物が析出し、導電性を悪化させるため利用率が低下した。

本発明の亜鉛の固溶体化をした場合、従来法に比較し生成した可逆性の悪い $\gamma\text{-NiOOH}$ がかなり放電できることである。このことは、充放電の経返しによる $\gamma\text{-NiOOH}$ の蓄積をより防止でき、電極の寿命をより長くすることができる。このように、固溶体化した添加剤の効果は、析出条件によって変化する。しかし、少なくとも本発明の亜鉛においては、従来の高濃度アルカリ水溶液よりも薄いアルカリ水溶液の方が優れていることが分かる。亜鉛を含まない高密度粉末Aの場合、多量に生成する $\gamma\text{-NiOOH}$ により、放電圧は高密度粉末Fと異なり、第10図のように2段階放電となる。第8図及び第9図より $\gamma\text{-NiOOH}$ 生成防止効果が亜鉛の1%添加から認められ、10%添加で完全に $\gamma\text{-NiOOH}$ は消滅する。

この亜鉛の効果は、他の異種元素例えばコバルトが固溶状態で共存していても同じ効果を有する。第11図は、活物質、充放電温度及び活物質利用率の関係を示したものである。亜鉛とコバルトの両者を固溶体添加したHにおいては、亜鉛単独のFより高温下（約45℃）での充電性能の向上が認められた。第12図に CoOx のネットワークを形成させる添加剤について、活物質利用率の関係を示した。

活物質利用率の順位が $\text{CoO} > \alpha\text{-Co}(\text{OH})_2 > \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ になる理由は、電解液への溶解性に起因すると考えられる。即ち、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ の場合、電解液注液後溶存酸素で酸化され褐色の溶解性の悪い $\text{Co}(\text{OH})_3$ が形成されやすく、一方 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ の場合、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を経由するために $\text{Co}(\text{OH})_3$ がより形成されにくい。Coの場合、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ （もしくは CoH_2O_2 であらわされる）が全く形成しないために最も優れた添加剤といえる。より具体的には、溶解速度の見地より、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を出発原料に200～300℃の高温不活性雰囲気下にて加熱生成させた結晶化度の低いものが望ましい。

水酸化ニッケルを HCO_3^- イオン中に浸漬し、表面に水酸化コバルト層形成されたを粉末をペースト充填した電極は、Co粉末を混合した電極よりも利用率が劣り、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 粉末を混合した電極程度であった。同様に、オキシ水酸化ニッケル粉末の表面に導電性の CoOx 層を形成させた粉末（具体的には、Co粉末を混合した電極を充放電した後、電極から集電体であるニッケル繊維を除去した物）を再度ペースト充填した電極は、利用率が悪い。

* 第1図は、コバルト化合物の溶解のモデル図である。
第2図は、析出溶液pHと錠子内部細孔容積及びγ-NiOOHの生成率との相関を示した図である。

第3図は、水酸化ニッケル粒子の比表面積と細孔容積の
関係を示した図である。

第4図は、従来の水酸化ニッケル粉末と本発明の高密度水酸化ニッケル粉末の細孔径分布の曲線を示した図である。

第5図は、放置条件と活物質利用率の関係を示した図である。

第6図は、水酸化ニッケルの粗額と活物質利用率の関係を
示した図である。

第7図は、CoG添加量と活物質利用率、極板体積あたりのエネルギー密度との関係を示した図である。

第8図は、Zn添加量と γ -NiOOHの生成量の関係を示したものである。

第9図は、各種水酸化ニッケルの充放電末期における γ -NiOOHの生成比率を示した図である。

第10図は、 γ -NiOOHの多量に生成した電極と本発明の電極との放電圧特性を比較した図である。

第11図は、活物質、充放電温度及び活物質利用率の関係を
示した図である。

第12図は、各種コバルト化合物添加剤と活物質の利用率との関係を示した図である。

Diagram illustrating the formation of Ni(OH)₂-CoOOH mixed hydroxide on a Ni-fiber.

The diagram is divided into two main sections: **standing** and **charging**.

standing: Shows a Ni-fiber (represented by a vertical line) with Ni(OH)₂ and CoC (represented by circles) attached to it.

charging: Shows the Ni-fiber with Ni(OH)₂β-Co(OH) and NiOOH CoOOH (represented by circles with internal patterns) attached to it.

The chemical reaction sequence is shown below:

$$\text{CoO} \xrightarrow[\text{blue complex ion}]{\text{solution}} \text{HCO}_3^- \xrightarrow{\text{precipitation}} \beta\text{-Co(OH)}_2 \xrightarrow[\text{solid-state reaction}]{\text{reaction}} \beta\text{-CoOOH}$$